

Docket No.: 04703/0201831-USO
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Eisaku Suda et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.:

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: CERIUM BASED COMPOSITE OXIDE,
SINTERED PRODUCT THEREOF AND
METHOD FOR PREPARATION THEREOF

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|----------------|------------------------|---------------|
| Japan | 2002-62865 | March 8, 2002 |

A certified copy of the aforesaid Patent Application was received by the International Bureau on July 19, 2002 during the pendency of International Application No. PCT/JP02/06472. A copy of Form PCT/IB/304 is enclosed.

Dated: September 7, 2004

Respectfully submitted,

By 

S. Peter Ludwig

Registration No.: 25,351

(212) 527-7700

(212) 753-6237 (Fax)

Attorneys/Agents For Applicant

Rec'd PCT/PTO 07 SEP 2002

10/007032
PCT/JP02/06472

日本国特許
JAPAN PATENT OFFICE

| | |
|-------------------------------|-----|
| 27.06.02 REC'D 19 JUL 2002 | |
| WIPO | PCT |

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application: 2002年 3月 8日

出願番号
Application Number: 特願2002-062865

[ST.10/C]: [JP2002-062865]

出願人
Applicant(s): 阿南化成株式会社

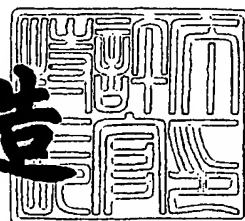
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2002年 6月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3047142

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02-099

【提出日】 平成14年 3月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神戸市東灘区深江北町4-14-34 阿南化成
株式会社内

 【氏名】 須田 栄作

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神戸市東灘区深江北町4-14-34 阿南化成
株式会社内

 【氏名】 ベルナール・パコ

【特許出願人】

 【識別番号】 597000940

 【氏名又は名称】 阿南化成株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081514

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 酒井 一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100082692

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 蔵合 正博

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 007010

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 2 - 0 6 2 8 6 5

【包括委任状番号】 0019009

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セリウム系複合酸化物及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される1種又は2種以上の金属を酸化物換算で0.1～50mol%と、セリウムを酸化物換算で50～99.9mol%とを含み、平均アスペクト比(長さ/幅)が1.05～10.0である針状粒子からなることを特徴とするセリウム系複合酸化物。

【請求項2】 セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される1種又は2種以上の金属を酸化物換算で0.1～50mol%と、セリウムを酸化物換算で50～99.9mol%とを含み、平均アスペクト比(長さ/幅)が1.05～10.0である針状粒子からなり、該針状粒子のBET比表面積が $5\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ であり、且つ式(1)で示される粒度分布指標が1.6以下となる粒度分布を有することを特徴とするセリウム系複合酸化物。

$$\text{粒度分布指数} = (D84 - D16) / (2 \times D50) \quad \cdots (1)$$

(式中、D16、D50及びD84は、累積粒度分布が微粒側から累積16%、累積50%、及び累積84%のそれぞれの平均粒子径を示す。)

【請求項3】 1300～1400℃で焼結した際の相対焼結密度が99%以上となることを特徴とする請求項2記載のセリウム系複合酸化物。

【請求項4】 セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される1種又は2種以上の金属塩0.1～50mol%と、セリウム塩50～99.9mol%とを含むセリウム塩含有混合液に、アルカリを混合してセリウム系複合塩沈殿物スラリーを得る工程(A)と、得られたセリウム系複合塩沈殿物スラリー中の希土類元素1mol当たり、0.1～1.0molの炭酸イオンを導入し、大気圧下にて40～100℃で加熱処理して炭酸イオン含有セリウム系複合塩沈殿物を調製する工程(B)と、得られた沈殿物を600～1000℃で焼成し、粉碎する工程(C)とを含むことを特徴とする請求項2又は3記載のセリウム系複合酸化物の製造方法。

【請求項5】 前記セリウム塩含有混合液中の、セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される1種又は2種以上の金属塩と、セリウム塩との濃度が $0.1 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ であり、且つ工程(A)におけるアルカリが水溶液であって、該アルカリ水溶液の濃度が $0.3 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であることを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、センサー、固体酸化物型燃料電池(SOFC)等の電気化学デバイスにおける電解質としてのセラミックス材料等に利用可能なセリウム系複合酸化物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

セリウム系複合酸化物からなるセラミックス材料としては、微細な球状粒子が用いられている。従来、微細な球状粒子を調製する方法としては、沈殿法あるいは水熱合成法が知られている。該沈殿法としては、例えば、共沈法によりセリウム系複合塩沈殿物を得、得られた沈殿物をろ過・焼成することにより酸化物粉末材料を得る方法(特開平8-169713号公報)が報告されている。また、水熱合成法としては、セリウム系複合塩沈殿物を、高温、高圧で処理することにより微細な球状粒子を合成する方法が提案されている。

上記共沈法あるいは水熱合成法では、一次粒子に限って言えば、いずれの方法も微細な球状粒子を合成することができる。しかし、粒子が微細であるが故に、粉末製造過程において洗浄及びろ過が困難であり、酸化物粉末の凝集が著しく粒度分布が幅広になるという問題を抱えている。また、水熱合成法では、オートクレーブ等の圧力容器による高温高圧の処理を必要とするため、工業的には生産性が低く、製造コストが高いという問題が指摘されている。更に、幅広な粒度分布を有する粉末をそのままセラミックス材料として使用すると、成型時の割れ、焼結中の割れ、焼結物の密度が十分に上がらない等、加工性及び焼結性に問題が生じる。そこで、このような粒度分布を有する粉末をセラミックス材料として使用

するには、粉碎、分散あるいは篩等の前処理が必要であるため、セラミックス製造時のプロセスが多くなりコスト高につながる。

一方、特開平8-169713号公報には、焼結温度1450℃において相対焼結密度98.6%の易焼結性セリウム系複合酸化物が得られたことが記載されている。しかし、原料粉末の粒度分布が幅広で粗大な粒子が含まれるため、成型時に粒子を均一かつ密に充填できず、焼結過程において成型体中の空孔部分を消滅させることができず、相対密度99%以上となる高密度焼結体は得られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、粒子の凝集が生じ難く、焼結性に優れたセラミックス材料が得られる特定の針状粒子からなるセリウム系複合酸化物を提供することにある。

本発明の別の目的は、粒度分布が幅広でなく、粒子の凝集が抑制された、焼結性に優れたセリウム系複合酸化物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記セリウム系複合酸化物を容易に且つ簡易に得る製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、セリウム系複合酸化物の製造工程において、オートクレーブ等の圧力容器を用いることなくセリウム系複合塩沈殿物の熱処理を行うことにより、従来になく鋭敏な粒度分布を有するセリウム系複合酸化物が得られること、更にはこのような粒度分布を有するセリウム系複合酸化物が、上記課題を解決しうることを見出し本発明を完成した。

【0005】

本発明によれば、セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される1種又は2種以上の金属を酸化物換算で0.1～50mol%と、セリウムを酸化物換算で50～99.9mol%とを含み、平均アスペクト比(長さ/幅)が1.05～10.0である針状粒子からなることを特徴とするセリウム系複合酸化物が提供される。

また本発明によれば、セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリ

ウム及びスカンジウムからなる群より選択される1種又は2種以上の金属を酸化物換算で0.1～50mol%と、セリウムを酸化物換算で50～99.9mol%とを含み、平均アスペクト比(長さ/幅)が1.05～10.0である針状粒子からなり、該針状粒子のBE T比表面積が $5\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ であり、且つ式(1)で示される粒度分布指標が1.6以下となる粒度分布を有することを特徴とするセリウム系複合酸化物が提供される。

$$\text{粒度分布指数} = (D84 - D16) / (2 \times D50) \quad \cdots (1)$$

(式中、D16、D50及びD84は、累積粒度分布が微粒側から累積16%、累積50%、及び累積84%のそれぞれの平均粒子径を示す。)

更に本発明によれば、セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される1種又は2種以上の金属塩0.1～50mol%と、セリウム塩50～99.9mol%とを含むセリウム塩含有混合液に、アルカリを混合してセリウム系複合塩沈殿物スラリーを得る工程(A)と、得られたセリウム系複合塩沈殿物スラリー中の希土類元素1mol当たり、0.1～1.0molの炭酸イオンを導入し、大気圧下にて40～100℃で加熱処理して炭酸イオン含有セリウム系複合塩沈殿物を調製する工程(B)と、得られた沈殿物を600～1000℃で焼成し、粉碎する工程(C)とを含むことを特徴とする前記セリウム系複合酸化物の製造方法が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のセリウム系複合酸化物の粒子は、セリウム及びプロメチウムを除く希土類元素、イットリウム及びスカンジウムからなる群より選択される1種又は2種以上の金属(以下、セリウム以外の金属(M)という)とセリウムとを特定割合で含み、且つ特定の針状形状を示す粒子である。

【0007】

本発明のセリウム系複合酸化物の粒子において、セリウム以外の金属(M)とセリウムとの含有割合は、セリウム以外の金属(M)が酸化物換算で0.1～50mol%、好ましくは5～40mol%、より好ましくは10～20mol%、セリウムが酸化物換算で5

0～99.9mol%、好ましくは60～95mol%、より好ましくは80～90mol%である。セリウムが50mol%未満では、蛍石型結晶構造を維持できず、一方、99.9mol%を超えると導電性の発現に必要な酸化物イオンの空孔の量が不十分となる。

本発明のセリウム系複合酸化物の粒子の形態は、針状粒子であり、その平均アスペクト比は1.05～10.0、好ましくは1.05～7、更に好ましくは1.5～5.0である。平均アスペクト比が1.05未満では粒子同士の凝集が顕著になり、10.0を超える場合には粒度分布が幅広になる。

【0008】

本発明のセリウム系複合酸化物の粒子は、更に上記針状粒子のBET比表面積が5～40m²/g、レーザー回折法により測定した平均粒子径が0.1～0.5μmであり、且つ式(1)で示される粒度分布指標が1.6以下、好ましくは0～1.0となる粒度分布を有することが更に好ましい。

$$\text{粒度分布指数} = (D84 - D16) / (2 \times D50) \quad \dots (1)$$

式(1)中、D16、D50及びD84は、累積粒度分布が微粒側から累積16%、累積50%、及び累積84%のそれぞれの平均粒子径を示す。

針状粒子のBET比表面積が5m²/g未満では、表面積が小さいため、焼結を加速する駆動力とならず、高密度化しないので好ましくなく、40m²/gを超える場合には成型時の割れや剥離が生じるので好ましくない。また、針状粒子の平均粒子径が0.1μm未満では、凝集が著しく、成型時の割れや剥離につながるので好ましくなく、0.5μmを超える場合には焼結時における粒子構成成分の拡散が不十分となり高密度化しないので好ましくない。更に、前記粒度分布指数が1.6を超える場合には、成型時における粉末の充填が不十分となり高密度化しないので好ましくない。

本発明のセリウム系複合酸化物の粒子は、粒子の均一性に優れるので、成型性が良く、粒子の均一充填が可能であるので、低温で高密度焼結体を得られる。例えば、本発明のセリウム系複合酸化物を20～100 MPaの圧力で加圧成型し1300～1400℃で焼結することにより、相対密度99%以上の高密度焼結体を得ることができる。この相対焼結密度は、実測密度及び計算密度から式(2)により求めることができる。

$$\text{相対焼結密度(\%)} = 100 \times [\text{実測密度(g/cm}^3\text{)} / \text{計算密度(g/cm}^3\text{)}] \quad \dots (2)$$

実測密度は、まず、焼結後の直方体試料の縦、横、高さをノギスで測定する。

次いで、試料重量を測定し、式(3)により計算することができる。

$$\text{実測密度(g/cm}^3\text{)} = \text{試料重量(g)} / (\text{縦(cm)} \times \text{横(cm)} \times \text{高さ(cm)}) \quad \dots (3)$$

計算密度は、まず、焼結後のセリウム系複合酸化物を粉末状にして測定したXR Dパターンから立方晶蛍石型構造の格子定数を計算する。次いで、式(4)により計算することができる。

$$\text{計算密度(g/cm}^3\text{)} = \Sigma A / (a \times b \times c \times N) \quad \dots (4)$$

ここで、 ΣA は単位格子中における全ての原子の質量を示し、 a 、 b 、 c はそれぞれ格子定数を示し、 N はアボガドロ定数($6.022045 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$)を示す。

【0009】

本発明のセリウム系複合酸化物を製造するには、上記特定の針状粒子が得られれば特に限定されないが、以下に説明する本発明の製造方法が好ましい。

本発明の製造方法では、まず、セリウム以外の金属(M)塩0.1~50mol%と、セリウム塩50~99.9mol%とを含むセリウム塩含有混合液に、アルカリを混合してセリウム系複合塩沈殿物スラリーを得る工程(A)を行う。

【0010】

工程(A)に用いる前記セリウム塩含有混合液の、セリウム以外の金属(M)塩とセリウム塩との濃度は、好ましくは0.1~1.0mol/L、特に好ましくは0.3~0.7mol/Lである。該濃度が0.1mol/L未満では、得られる粒子に凝集が生じ、前記粒度分布指標が1.6を超え、更には焼結性が阻害される恐れがあり、加えて生産性が悪化するので好ましくない。一方、該濃度が1.0mol/Lを超える場合には、粒子成長に伴う大きな一次粒子が生じ、得られる粒子の焼結性が阻害される恐れがあるので好ましくない。

工程(A)に用いるアルカリは、セリウム系複合塩を沈殿させうるものであれば特に限定されないが、好ましくは、アンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムからなる群より選択される1種又は2種以上のアルカリ等が好ましく挙げられる。アルカリを混合する場合には通常水溶液等として混合することができる。

前記アルカリ水溶液の濃度は、好ましくは $0.3\sim 2.0\text{mol/L}$ 、特に好ましくは $0.9\sim 1.9\text{mol/L}$ である。該濃度が 0.3mol/L 未満では、得られる粒子に凝集が生じ、前記粒度分布指標が1.6を超え、更には焼結性が阻害される恐れがあり、加えて生産性が悪化するので好ましくない。一方、該濃度が 2.0mol/L を超える場合には、粒子成長に伴う大きな一次粒子が生じ、得られる粒子の焼結性が阻害される恐れがあるので好ましくない。

【0011】

本発明の製造方法では、次に、工程(A)で得られたセリウム系複合塩沈殿物スラリーに、該スラリー中の希土類元素1mol当たり、 $0.1\sim 1.0\text{mol}$ 、好ましくは $0.2\sim 0.5\text{mol}$ の炭酸イオンを導入し、大気圧下にて特定温度で加熱処理して炭酸イオン含有セリウム系複合塩沈殿物を調製する工程(B)を行う。

この工程(B)においては、所定量の炭酸イオンが存在するスラリーを大気圧下において熱処理するので、得られる粒子の大きさを均一にし、所望の針状粒子を選択的に合成し、しかも粒度分布を鋭敏にすることができる。

前記炭酸イオンが、前記スラリー中の希土類元素1mol当たり 0.1mol 未満では、得られる複合酸化物粒子の粒度分布指数が1.6を超え、幅広な粒度分布となり、大きな粒子が焼結を阻害するので好ましくない。一方、 1.0mol を超える場合には、得られる複合酸化物粒子のアスペクト比が10.0を超え、焼結性を阻害するので好ましくない。

前記炭酸イオンは、通常、アルカリ水溶液等として導入することができる。該炭酸イオン含有アルカリ水溶液としては、例えば、炭酸アンモニウム水溶液、炭酸水素アンモニウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液及び炭酸水素ナトリウム水溶液等からなる群より選択される1種又は2種以上が挙げられる。

【0012】

工程(B)においては、前記炭酸イオンを導入し、 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ で大気圧下にて還流しながら加熱処理することにより炭酸イオン含有セリウム系複合塩沈殿物を調製する。この際、加熱処理温度が 40°C 未満では、得られる粒子の粒度分布指数が1.6を超え、幅広の粒度分布となる。一方、 100°C を超えると得られる粒子の形状が、凝集が避けられない微細な球状となり、幅広の粒度分布

となる。また、加熱処理時間は、1～10時間が好ましい。加熱処理時間が1時間未満では、針状粒子の成長が不十分な恐れがあるので好ましくなく、10時間を超える場合には、粒子形状が微細かつ球状になり幅広の粒度分布となる恐れがあるので好ましくない。

前記還流は、加熱処理の間、前記スラリーの濃度を一定に保ち、均一な粒子を合成するために必要である。また、この加熱処理は、加圧容器を用いて加圧下で行うと、得られる粒子の形状が、凝集が避けられない微細な球状となり、粒度分布が幅広になるので大気圧下で行う必要がある。

【0013】

本発明の製造方法では、次に、工程(B)で得られた沈殿物を特定温度で焼成し、粉砕する工程(C)を行うことにより所望のセリウム系複合酸化物を得ることができる。

工程(C)において、工程(B)で得られた沈殿物を焼成するには、例えば、工程(B)で得られた加熱処理物を、ろ過し、得られたろ過ケーキを大気中で600～1000℃で焼成することにより行うことができる。焼成温度が600℃未満では、セリウム系複合塩沈殿物の分解が完全に進行せず、酸化物とセリウム系複合塩沈殿との混合物になる。一方、焼成温度1000℃を超える場合には、焼結による粒子の凝集が生じ所望のセリウム系複合酸化物が得られない。焼結時間は、通常、1～10時間が好ましい。

工程(C)において、粉砕は、例えば、乳鉢等を用いて、5分間～1時間程度粉砕することにより行うことができる。

【0014】

【発明の効果】

本発明のセリウム系複合酸化物は、特定なアスペクト比を有する針状粒子からなり、更には、特定なBET比表面積、平均粒子径並びに粒度分布を有するので、粉末の均一性に優れ、且つ粒子の凝集等が抑制され、従って、焼結性に優れ、電気デバイスにおける電解質としてのセラミックス材料粉末等として極めて有用である。

また、本発明の製造方法では、上記(A)～(C)工程を含むので、上記本発明のセ

リウム系複合酸化物を容易に、かつ安価に得ることができ、工業的生産においても極めて有用である。

【0015】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが本発明はこれらに限定されない。

実施例 1

硝酸セリウム水溶液(Rhodia Electronics and Catalysis社製、酸化セリウムとしてセリウムを2.5mol/L含有)と、硝酸ガドリニウム水溶液(Rhodia Electronics and Catalysis製：酸化ガドリニウムとしてガドリニウムを2.0mol/L含有)とを、酸化物換算で $CeO_2 : GdO_{1.5} = 90 : 10$ (mol比)となるように混合し原料用混合溶液を調製した。得られた原料用混合溶液 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (100g相当)を純水で希釈し0.3mol/L原料溶液を調製した。

次いで、原料溶液に、別に調製した、75g/L炭酸水素アンモニウム水溶液2.0Lを攪拌しながら25℃で混合し、セリウムとガドリニウムとの複合塩沈殿物スラリーを得た。その後、このセリウム系複合塩沈殿物スラリーに100g/L炭酸水素アンモニウム水溶液0.1Lを加え、還流器付きのフラスコにて大気圧下で、100℃、3時間の熱処理を行った。熱処理後、1回の洗浄に純水500mLを使用し、ろ過・洗浄を10回繰り返した。得られた沈殿物は、大気中にて700℃、5時間焼成を行った後、自動乳鉢により15分間粉碎した。その結果、 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 粉末が100g得られた。得られた粉末の組成はセイコーインスツルメンツ製のICP発光分光分析装置(SPS-1100EX)により確認した。

得られた粉末について、透過型電子顕微鏡像(JEOL社製 型式1200EX)、平均粒子径(ホリバ社製 LA-920)、BET比表面積(QUANTACHROME社製 型式NOVA2000)をそれぞれ測定した。また、10万倍に拡大したTEM像から観察された粒子のうち30個分の長さ及び幅を測定し、平均アスペクト比(長さ/幅)を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0016】

実施例 2～4

原料用混合溶液として、硝酸セリウム水溶液(酸化セリウムとしてセリウム2.5 mol/L含有)、硝酸ガドリニウム水溶液(酸化ガドリニウムとしてガドリニウム2.0 mol/L含有)、硝酸サマリウム水溶液(酸化サマリウムとしてサマリウム2.0 mol/L含有)(以上、Rhodia Electronics and Catalysis社製)を用いて、表1に示す酸化物換算mol比となるように混合した原料用混合溶液を用いた以外は実施例1と同様に目的のセリウム系複合酸化物粒子100gを得た。得られた粉末について、実施例1と同様に各測定を行った。結果を表1に示す。

【0017】

比較例 1

実施例1と同様な硝酸セリウム水溶液及び硝酸ガドリニウム水溶液を用いて、酸化物換算で $CeO_2 : Gd_{0.15}O_{1.5} = 90 : 10$ (mol比)となるように混合し、原料溶液 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (100g相当)を調製した。

次いで、得られた原料溶液に、別に調製した160g/L炭酸アンモニウム水溶液0.6Lを混合、反応させて複合塩沈殿物を得た。得られた沈殿物は速やかにろ過し、150℃で20時間乾燥させた後900℃で3時間焼成した。得られた焼成物を自動乳鉢で15分間粉碎して $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 粉末を得た。得られた粉末について、実施例1と同様に各測定を行った。結果を表1に示す。

【0018】

比較例 2～4

原料溶液として、硝酸セリウム水溶液(酸化セリウムとしてセリウム2.5 mol/L含有)、硝酸ガドリニウム水溶液(酸化ガドリニウムとしてガドリニウム2.0 mol/L含有)、硝酸サマリウム水溶液(酸化サマリウムとしてサマリウム2.0 mol/L含有)(以上、Rhodia Electronics and Catalysis社製)を用いて、表1に示す酸化物換算mol比となるように混合した表1に示す原料溶液を用いた以外は比較例1と同様にセリウム系複合酸化物粒子100gを得た。得られた粉末について、実施例1と同様に各測定を行った。結果を表1に示す。

【0019】

【表 1】

| | 原料用混合溶液中の mol 比 | 得られた粉体 組成 | 1次粒子の 平均 μm 外比 | 平均粒子 径(μm) | 粒度分 布指数 | BET 比表 面積(m^2/g) |
|-------|---------------------------------------|--|------------------------------|----------------------------|------------|---------------------------------------|
| 実施例 1 | $\text{CeO}_2:\text{GdO}_{1.5}=90:10$ | $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ | 1.6 | 0.22 | 0.33 | 13.9 |
| 実施例 2 | $\text{CeO}_2:\text{GdO}_{1.5}=80:20$ | $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ | 2.0 | 0.21 | 0.53 | 17.7 |
| 実施例 3 | $\text{CeO}_2:\text{SmO}_{1.5}=90:10$ | $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ | 1.7 | 0.21 | 0.42 | 21.1 |
| 実施例 4 | $\text{CeO}_2:\text{SmO}_{1.5}=80:20$ | $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ | 1.8 | 0.20 | 0.37 | 22.3 |
| 比較例 1 | $\text{CeO}_2:\text{GdO}_{1.5}=90:10$ | $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ | 1.0 | 0.69 | 1.91 | 20.1 |
| 比較例 2 | $\text{CeO}_2:\text{GdO}_{1.5}=80:20$ | $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ | 1.0 | 1.25 | 1.39 | 26.5 |
| 比較例 3 | $\text{CeO}_2:\text{SmO}_{1.5}=90:10$ | $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ | 1.0 | 0.63 | 1.26 | 25.2 |
| 比較例 4 | $\text{CeO}_2:\text{SmO}_{1.5}=80:20$ | $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ | 1.0 | 0.62 | 2.19 | 26.8 |

【0020】

実施例 5

実施例1で調製した粉末1gを、直方体成型器(パワーアプライドジャパン製、加圧面14mm×7mm)を用いて100MPaの圧力で一軸加圧成型した後、毎分5℃の昇温速度にて1200℃まで昇温し、続いて1200℃で1時間保持して焼結した。次いで、電気炉内温度が室温付近まで低下してから焼結体を取り出し、得られた直方体試料の寸法及び重量を測定し、密度を計算した。ここで寸法はノギスで測定した。結果を表2に示す。

【0021】

実施例 6～9

1200℃までの昇温及び1200℃での焼成を、表2に示す温度とした以外は実施例5と同様に焼結を行い各測定を行った。結果を表2に示す。

【0022】

実施例 10～14

実施例1で調製した粉末1gの代わりに実施例2で調製した粉末1gを用いた以外は、実施例5～9と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表2に示す。

【0023】

実施例 15～19

実施例1で調製した粉末1gの代わりに実施例3で調製した粉末1gを用いた以外は、実施例5～9と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果

を表2に示す。

【0024】

実施例20～24

実施例1で調製した粉末1gの代わりに実施例4で調製した粉末1gを用いた以外は、実施例5～9と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表2に示す。

【0025】

比較例5～9

実施例1で調製した粉末1gの代わりに比較例1で調製した粉末1gを用いた以外は、実施例5～9と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表2に示す。

【0026】

比較例10～14

実施例1で調製した粉末1gの代わりに比較例2で調製した粉末1gを用いた以外は、実施例5～9と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表2に示す。

【0027】

比較例15～19

実施例1で調製した粉末1gの代わりに比較例3で調製した粉末1gを用いた以外は、実施例5～9と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表2に示す。

【0028】

比較例20～24

実施例1で調製した粉末1gの代わりに比較例4で調製した粉末1gを用いた以外は、実施例5～9と同様に焼結を行い、直方体試料を作製して各測定を行った。結果を表2に示す。

【0029】

【表 2】

| | 組成 | 昇温・焼結 温度(℃) | 実測密度 (g/cm ³) | 計算密度 (g/cm ³) | 相对焼結 密度(%) |
|--------|--|----------------|------------------------------|------------------------------|---------------|
| 実施例 5 | Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2.8} | 1200 | 6.927 | 7.206 | 96.1 |
| 実施例 6 | | 1250 | 7.087 | | 98.3 |
| 実施例 7 | | 1300 | 7.200 | | 99.9 |
| 実施例 8 | | 1350 | 7.201 | | 99.9 |
| 実施例 9 | | 1400 | 7.177 | | 99.6 |
| 実施例 10 | Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2.8} | 1200 | 6.982 | 7.258 | 96.2 |
| 実施例 11 | | 1250 | 7.156 | | 98.6 |
| 実施例 12 | | 1300 | 7.200 | | 99.2 |
| 実施例 13 | | 1350 | 7.222 | | 99.5 |
| 実施例 14 | | 1400 | 7.214 | | 99.4 |
| 実施例 15 | Ce _{0.9} Sm _{0.1} O _{2.8} | 1200 | 6.528 | 7.158 | 91.2 |
| 実施例 16 | | 1250 | 7.051 | | 98.5 |
| 実施例 17 | | 1300 | 7.101 | | 99.2 |
| 実施例 18 | | 1350 | 7.108 | | 99.3 |
| 実施例 19 | | 1400 | 7.101 | | 99.2 |
| 実施例 20 | Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2.8} | 1200 | 6.476 | 7.117 | 91.0 |
| 実施例 21 | | 1250 | 6.989 | | 98.2 |
| 実施例 22 | | 1300 | 7.046 | | 99.0 |
| 実施例 23 | | 1350 | 7.046 | | 99.0 |
| 実施例 24 | | 1400 | 7.053 | | 99.1 |
| 比較例 5 | Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2.8} | 1200 | 5.709 | 7.206 | 79.2 |
| 比較例 6 | | 1250 | 5.816 | | 80.7 |
| 比較例 7 | | 1300 | 6.187 | | 85.9 |
| 比較例 8 | | 1350 | 6.883 | | 95.5 |
| 比較例 9 | | 1400 | 6.836 | | 94.9 |
| 比較例 10 | Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2.8} | 1200 | 6.474 | 7.258 | 89.2 |
| 比較例 11 | | 1250 | 6.895 | | 95.0 |
| 比較例 12 | | 1300 | 6.953 | | 95.8 |
| 比較例 13 | | 1350 | 7.040 | | 97.0 |
| 比較例 14 | | 1400 | 7.040 | | 97.0 |
| 比較例 15 | Ce _{0.9} Sm _{0.1} O _{2.8} | 1200 | 6.406 | 7.158 | 89.5 |
| 比較例 16 | | 1250 | 6.807 | | 95.1 |
| 比較例 17 | | 1300 | 6.872 | | 96.0 |
| 比較例 18 | | 1350 | 6.958 | | 97.2 |
| 比較例 19 | | 1400 | 6.993 | | 97.7 |
| 比較例 20 | Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2.8} | 1200 | 6.412 | 7.117 | 90.1 |
| 比較例 21 | | 1250 | 6.903 | | 97.0 |
| 比較例 22 | | 1300 | 6.918 | | 97.2 |
| 比較例 23 | | 1350 | 6.918 | | 97.2 |
| 比較例 24 | | 1400 | 6.911 | | 97.1 |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粒子の凝集が生じ難く、焼結性に優れたセラミックス材料が得られる特定の針状粒子からなり、粒度分布が幅広でなく、粒子の凝集が抑制されたセリウム系複合酸化物及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の複合酸化物は、Ce及びPmを除く希土類元素、Y、Sc等の金属を酸化物換算で0.1～50mol%及びCeを酸化物換算で50～99.9mol%と含み、平均アスペクト比が1.05～10.0である針状粒子からなり、好ましくは該針状粒子のBET比表面積が5～40m²/g、平均粒子径が0.1～0.5μmであり、且つ式(1)の粒度分布指標が1.6以下となる粒度分布を有する。

$$\text{粒度分布指数} = (D84 - D16) / (2 \times D50) \quad \dots (1)$$

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[597000940]

1. 変更年月日

1996年12月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号

氏 名

阿南化成株式会社